

WEST **Generate Collection**

L10: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 20, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-252416

DERWENT-WEEK: 199824

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antistatic thermoplastic styrene!-based resin compsn - comprises polyether-ester! amide! polymer, graft polymer of rubber polymer aromatic vinyl! monomer and vinyl cyanide, copolymer of aromatic vinyl! monomer,etc.

PRIORITY-DATA: 1993JP-0216393 (August 31, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07157659 A	June 20, 1995		011	C08L077/12
JP 2749250 B2	May 13, 1998		011	C08L077/12

INT-CL (IPC): C08 L 25/12; C08 L 51/00; C08 L 55/02; C08 L 77/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07157659A

BASIC-ABSTRACT:

Thermoplastic styrene-based resin compsn consists of: (a) 5-40 wt% polyetherester amide polymer; (b) 20-90 wt% graft polymer formed by copolymerising a rubber polymer aromatic vinyl-based monomer and vinyl cyanide; (c) a copolymer formed by mixing and polymerising an aromatic vinyl-based monomer, a vinyl cyanide-based monomer, and a vinyl monomer; and (d) 2-40 wt% modified styrene resin formed by melting and kneading a reactive monomer having organic oxide and a carboxyl gp with a mixt, 1-15 wt%, formed by mixing the (b) graft polymer and the (c) copolymer. Also claimed is prepn of the thermoplastic styrene-based resin compsn comprising (a) mixing the (a), (b), (c) and (d) in a mixer; and (b) forming the mixt in a pellet shape through a pressing machine.

USE - The resin compsn is used for housing for electronic prods.

ADVANTAGE - The resin compsn has good antistatic property as well as mechanical properties.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157659

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 77/12	LQS			
25/12	LEE			
51/00	LKP			
55/02	LMD			

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 11 頁)

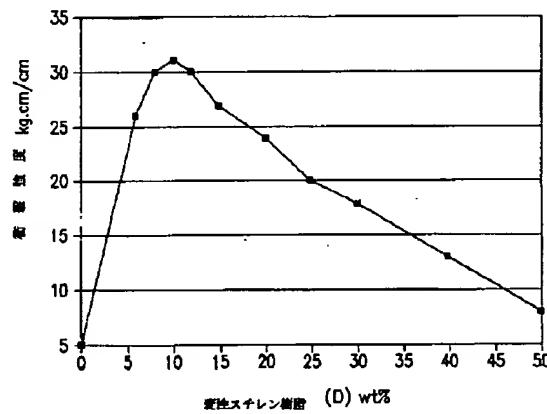
(21)出願番号	特願平5-216393	(71)出願人	593168156 第一毛織株式会社 大韓民国・テグ・ブクーグ・チムサンード ング・105
(22)出願日	平成5年(1993)8月31日	(72)発明者	ヒュングス・キム 大韓民国・ソウル・ドングジャクーグ・サ ダング 3-ドング・(無番地) デリム アパートメント 2-401
		(72)発明者	スングイェウル・リム 大韓民国・キュングギード・アニヤンギ シ・ホギエ 3-ドング・(無番地) テ ハ アパートメント ナ-402
		(74)代理人	弁理士 絹谷 信雄

(54)【発明の名称】 帯電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 グラフトABS樹脂とSANを混合した混合物にカルボキシル基を含有する反応性单量体を混合し、圧出機で製造した成分を使用した帶電防止性熱可塑性スチレン系樹脂組成物の製造。

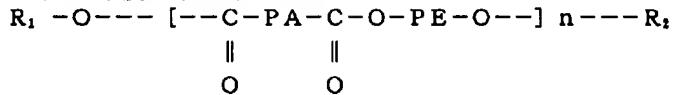
【構成】 (A)ポリエチルエステルアミド重合体5~40重量%と、(B)ゴム質重合体芳香族ビニール系单量体及びシアン化ビニール系を共重合したグラフト重合体20~90重量%と、(C)芳香族ビニール系单量体、シアン化ビニール系单量体、及びビニール单量体を混合して重合した共重合体と、(D)(B)のグラフト重合体と(C)の共重合体を混合した混合物に、有機酸化物とカルボキシル基を有する反応性单量体を前記混合物の1~15重量%で溶融混練し圧出機でペレットに製造した変性スチレン樹脂と、からなる樹脂組成物。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) (a1) 六つ以上の炭素原子を有するアミノカルボン酸、ラクタム、又はジアミンと六つ以上の炭素原子を有するジカルボン酸との塩、(a2) ポリ(アルキレンオキシド)グリコル、及び(a3) 4~*



(前記式において、R₁ 及び R₂ は H、CH₃、又は C₂H₅、PAはポリアミド、PEはポリアルキレンオキシド、nは定数である。)

(B) (b1) ゴム質重合体 10~60重量%、及び(b2) 芳香族ビニール系単量体及びシアン化ビニール系 90~40重量%、を共重合して単量体混合物の 20~95重量%がグラフト重合されたグラフト重合体 20~90重量%と、

(C) 芳香族ビニール系単量体 40~90重量%とシアノ化ビニール系単量体 0~40重量%を混合して重合した共重合体 1~70重量%と、

(D) 前記(B)のグラフト重合体 80~100重量%と前記(C)の共重合体 20~0重量%の混合物に、カルボキシル基を有する反応性単量体を前記混合物に対して 1~15重量%で溶融混練し圧出機を通じて製造した変性スチレン樹脂 2~40重量%と、から構成されることを特徴とする帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】前記グラフト重合体(B)の前記ゴム質重合体(b1)がジエン系ゴム、アクリル系ゴム、及びエチレン-プロピレン-ジエン単量体の3元共重合体のゴムによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項1記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】前記グラフト重合体(B)の前記芳香族ビニール系単量体がスチレン、t-ブチルスチレン、アルファメチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニールトルエン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、ジプロモスチレン、エチルスチレン、ビニールナフタレン、及びジビニールベンゼンによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項2記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】前記グラフト重合体(B)の前記シアン化ビニール系単量体がアクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びエタクリロニトリルによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項3記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項5】前記共重合体(C)がスチレンとアクリロニトリルの共重合体であるスチレンアクリロニトリル(SAN)であることを特徴とする請求項1記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項6】前記共重合体(C)の重合可能な他のビ

2

* 20個の炭素原子を有するジカルボン酸、により構成され、ポリエテルエステルの単位が 10~95重量%であり、下記構造式を有するポリエテルエステルアミド重合体 5~40重量%と、

※ニール系单量体がメタアクリル酸エステル单量体、マレイミド、及びアクリルイミドによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項5記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項7】前記変性スチレン樹脂(D)を製造するとき、前記グラフト重合体(B)と前記共重合体(C)の全体量に対して 5重量%以下の有機過酸化物が含まれることを特徴とする請求項1記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項8】前記有機過酸化物がジーイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジーテーブチルペルオキシド、p-メタンヒドロペルオキシド、t-ブチルキュミルペルオキシド、ジキュミルペルオキシド、2, 5-ジメチル 2, 5-ジ(ブチルペルオキシ)ヘキ酸、ジーテーブチルジペルオキシタルート、コハク酸ペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルキシソプロピルカルボネート、メチルエチルケトンペルオキシド、及びシクロヘキサンペルオキシドによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項7記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項9】前記カルボキシル基を有する反応性単量体がマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、及びメタクリル酸エステルによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項7記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

【請求項10】帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物の一成分として使用される組成物として、グラフト重合体(B) 80~100重量%と共重合体

(C) 20~0重量%の混合物にカルボキシル基を有する反応性単量体を前記混合物に対して 1~15重量%で溶融混練して圧出機を通じて製造することを特徴とする変性スチレン樹脂組成物(D)。

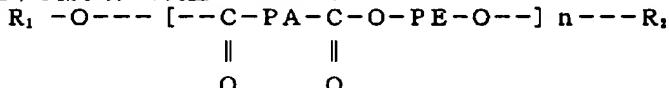
【請求項11】前記グラフト重合体(B)と前記共重合体(C)の全体量に対して 5重量%以下の有機酸化物が含まれることを特徴とする請求項10記載の変性スチレン樹脂組成物(D)。

【請求項12】前記有機過酸化物がジーイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジーテーブチルペルオキシド、p-メタンヒドロペルオキシド、t-ブチルキュミルペルオキシド、ジキュミルペルオキシド、2, 5-ジメチル 2, 5-ジ(ブチルペルオキシ)ヘキ酸、ジーテーブチルペルオキシタルート、コハク酸ペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルキシソプロピルカルボネート、メチルエチルケトンペルオキシド、及びシクロヘキサンペルオキシドによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項7記載の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物。

3

-t-ブチルジペルオキシフタレート、コハク酸ペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルキシソプロピルカルボネート、メチルエチルケトンペルオキシド、及びシクロヘキサンペルオキシドによりなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項11記載の変性スチレン樹脂組成物。

【請求項13】前記変性スチレン樹脂組成物(D)がFTIR分析により約 1800cm^{-1} の波長付近でピークを形成することを特徴とする請求項10乃至12のい¹⁰



(前記式において、R₁及びR₂はH、CH₃、又はC₂H₅、PAはポリアミド、PEはポリアルキレンオキシド、nは定数である。)

(B) (b1) ゴム質重合体10~60重量%、及び(b2)芳香族ビニール系単量体及びシアン化ビニール系90~40重量%、を共重合して単量体混合物の20~95重量%がグラフト重合されたグラフト重合体20~90重量%と、

(C) 芳香族ビニール系単量体40~90重量%とシアノ化ビニール系単量体0~40重量%を混合して重合した共重合体1~70重量%と、

(D) 前記(B)のグラフト重合体80~100重量%と前記(C)の共重合体20~0重量%の混合物に、カルボキシル基を有する反応性単量体を前記混合物に対して1~15重量%で溶融混練し圧出機を通じて製造した変性スチレン樹脂2~40重量%と、から構成された混合物をミキサー機で混合し圧出機を通じてペレット状に製造することを特徴とする熱可塑性スチレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項15】帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物の一成分として使用される組成物として、グラフト重合体(B)80~100重量%と共に重合体(C)20~0重量%の混合物に、この混合物の全体量に対して5重量%以下の有機過酸化物と1~15重量%のカルボキシル基を有する反応性単量体をミキサー機で混合し圧出機を通じてペレット状に製造することを特徴とする変性スチレン樹脂組成物(D)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

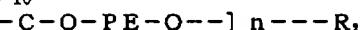
【産業上の利用分野】本発明はスチレン系樹脂組成物に関するもので、詳しくはテレビジョン、カセットテープレコーダー、ビデオテープレコーダー等のような光又は磁気記録媒体ハウジングを構成するために永久的帶電防止性を有し、衝撃強度等の機械的物性が優れた熱可塑性スチレン系樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

4

*それか一つの項記載の変性スチレン樹脂組成物。

【請求項14】(A) (a1) 六つ以上の炭素原子を有するアミノカルボン酸、ラクタム、又はジアミンと六つ以上の炭素原子を有するジカルボン酸との塩、(a2)ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び(a3)4~20個の炭素原子を有するジカルボン酸、により構成され、ポリエチルエステルの単位が10~95重量%であり、下記構造式を有するポリエチルエステルアミド重合体5~40重量%と、



※【従来の技術】テレビジョン、カセットテープレコーダー、カセットテーププレイヤー、光ディスクジャケット、リモートコントロールガン、冷蔵庫、洗濯機等の全ての電子製品のハウジング原料として広く使用されるスチレン系樹脂組成物は既に久しいあいだ開発され使用されている。このようなスチレン系樹脂組成物は製品の外観を構成するため、その外観だけでなく衝撃強度のような機械的物性が良好でなければならなく、又、静電又は帶電による光又は磁気記録のドロップアウト(dropout)と信号、音又は画像の欠陥を防止するために永久的帶電防止性を維持する必要がある。

【0003】このようなスチレン系樹脂組成物の目的を達成するための従来の方法としては界面活性剤、伝導性カーボンブラック又は金属充填材を添加する方法等が使用してきた。

【0004】これらのうち、伝導性カーボン又は金属充填材を添加する方法は必要とする帶電防止性を得ることができるが、樹脂組成物の造色が難しく、衝撃強度が低下される問題点を内包してあった。又、界面活性剤を使用する方法は樹脂組成物の帶電防止機能が相対温度の影響を大きく受けて安定した帶電防止効果を得ることができなく、製品の使用中に成形品表面の界面活性剤が摩擦により損失されるため永久的な帶電防止性を維持し得ない問題点を内包してあった。

【0005】このような問題点を解決し得るように開発された樹脂組成物が日本特開昭62-116652号公報に開示されている。この樹脂組成物はポリエチルエステルアミド、ゴム質グラフト重合体、及びビニール系単量体の共重合体をその主成分とするもので、これらのうち共重合体を成す単量体としては芳香族ビニール系単量体、シアン化ビニール系単量体、及びこれらと共に可能な他のビニール系単量体を使用した。

【0006】前記日本特開昭62-116652号公報と類似した樹脂組成物が日本特開昭62-241945号及び63-95251号公報に開示されている。日本特開昭62-241945号及び63-95251号公報には日本特開昭62-116652号公報のビニール

系单量体等の共重合体の代わりにこれと類似したカルボキシル基を含有する変性ビニール系重合体を使用するもので定義しており、この変性ビニール系重合体もビニール单量体を共重合して製造している。

【0007】又、日本特開平1-163252号公報にはポリエチルエステルアミド、ポリカーボネート樹脂、変性ビニール系樹脂、及びゴム質グラフト重合体を主成分とする樹脂組成物が開示されており、ここでも変性ビニール系樹脂は芳香族ビニール系单量体、(メタ)アクリル酸エステル单量体、シアノ化ビニール系单量体、及びマレイミド系单量体のうち選択された少なくとも一つ以上のビニール系单量体を重合又は共重合して製造したものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記引用樹脂組成物は全て一つ以上のビニール系单量体を重合又は共重合して製造した変性ビニール系樹脂を使用するため、重合工程による原価上昇及び生産性低下等の問題点を内包している。

【0009】従って、本発明者は前記のような変性ビニール系樹脂の重合工程による問題点を完全に解決し、重合工程を経なくても機械的物性だけでなく帶電防止性が良好である樹脂組成物の新規成分及びその製造方法を開発する事に至った。

【0010】本発明の目的は帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物を製造することにおいて、ビニール系单量体を重合した変性ビニール系樹脂を使用せずに、グラフトABS(Acrylonitril Butadiene Styrene)樹脂とSAN(Styrene Acrylonitrile)を混合した混合物にカルボキシル基を含有する反応性单量体を混合し、重合工程を行わなく圧出機を通じて製造した成分を使用してスチレン系樹脂組成物を製造することである。

【0011】本発明の他の目的はビニール系单量体を重合しなく、グラフトABS樹脂とSANを混合した混合物にカルボキシル基を有する反応性单量体を混合した混合物を圧出機を通じて製造した成分を使用してスチレン系樹脂組成物を製造する方法を提供することである。

【0012】本発明のさらに他の目的はビニール系单量体の重合工程を行わないで製造原価が減少し生産性が増加するスチレン樹脂組成物を製造する方法を提供することである。

【0013】本発明のさらに他の目的は除電性高分子に当たるポリエチルエステルアミド樹脂、衝撃強度を向上させるためのグラフトABS樹脂及びSAN、及びグラフト樹脂とSANを混合した混合物にカルボキシル基を含有する反応性单量体を混合した成分により構成され、衝撃強度等の物理的性質及び帶電防止性を有するスチレン系熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成す

るための本発明の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物は、

(A) (a1) 六つ以上の炭素原子を有するアミノカルボン酸、ラクタム、又はジアミンと六つ以上の炭素原子を有するジカルボキシル酸との塩、(a2) ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び(a3) 4~20個の炭素原子を有するジカルボン酸、により構成され、ポリエチルエステルの単位が10~95重量%であるポリエチルエステルアミド重合体5~40重量%と、

10 (B) (b1) ゴム質重合体10~60重量%、及び(b2) 芳香族ビニール系单量体及びシアノ化ビニール系90~40重量%、を共重合して单量体混合物の20~95重量%がグラフト重合されたグラフト重合体20~90重量%と、

(C) 芳香族ビニール系单量体40~90重量%、シアノ化ビニール系单量体10~60重量%、及びこれらと重合可能な他のビニール单量体0~40重量%を混合して重合した共重合体と、

(D) 前記(B)のグラフト重合体80~100重量%
20 と前記(C)の共重合体20~0重量%を混合した混合物に、開始剤としての有機酸化物とカルボキシル基を有する反応性单量体を前記混合物の1~15重量%で溶融混練し圧出機を通じてペレット形態に製造した変性スチレン樹脂2~40重量%と、から構成されることを特徴とする樹脂組成物である。

【0015】又、本発明は前記(D)の変性スチレン樹脂を、重合せずに、圧出機を通じてペレット形態に製造し、各々の前記成分を再び圧出機を通じて最終の樹脂である、帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物をペレット形態に製造する方法を提供する。

【0016】

【実施例】以下、本発明の具体的な内容を添付図面に基づいて説明する。

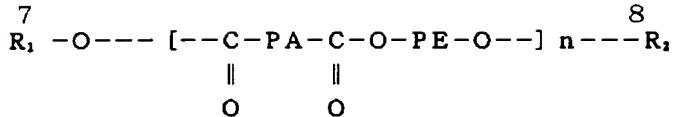
【0017】本発明の帶電防止性を有する熱可塑性スチレン系樹脂組成物は(A)ポリエチルエステルアミド重合体5~40重量%、(B)グラフト重合体20~90重量%、(C)共重合体1~70重量%、及び(D)変性スチレン樹脂2~40重量%によりなる。これらの成分に対した具体的な説明は次のようにある。

40 【0018】(A)ポリエチルエステルアミド重合体
このポリエチルエステルアミド重合体は除電性高分子で、これは再び(a1)六つ以上の炭素原子を有するアミノカルボン酸、ラクタム、又はジアミンと六つ以上の炭素原子を有するジカルボン酸との塩、(a2)ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び(a3)4~20個の炭素原子を有するジカルボン酸により構成される。

【0019】前記ポリエチルエステルアミド重合体

(A)は下記の式のような構造を有する。

50 【0020】



前記式において、R₁ 及びR₂ はH、CH₃、又はC₂H₅、PAはポリアミド、PEはポリアルキレンオキシド、nは定数である。

【0021】六つ以上の炭素原子を有するアミノカルボン酸、ラクタム、又はジアミンと六つ以上の炭素原子を有するジカルボン酸の塩(a1)としては、ω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカブリノ酸、1,1-アミノウンデカン酸、1,2-アミノデカン酸等のようなアミノカルボン酸類；カプロラクタム、エナントラクタム、カブリルラクタム等のようなラクタム類；及びヘキサメチレンジアミン-アジピン酸の塩、ヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸の塩等のようなジアミンとジカルボン酸の塩がある。望ましくはカプロラクタム、1,2-アミノデデカン酸、又はヘキサメチルジアミン-アジピン酸の塩が使用される。

【0022】前記ポリ(アルキレンオキド)グリコル(a2)はポリ(エチレンオキシド)グリコル、ポリ(1,2及び1,3-プロピレンオキシド)グリコル、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコル、ポリ(ヘキサメチレンオキド)グリコル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体を包含する。望ましくは数平均分子量200~6000のポリ(エチレンオキド)グリコルが使用される。

【0023】前記4~20個の炭素原子を有するジカルボン酸(a3)はテレフタル酸、1,4-シクロヘキサカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸、及びドデカノカルボン酸を包含する。

【0024】ポリエテルエステルアミド重合体(A)の合成法は特別に制限されなく、日本特公昭56-45419号公報及び日本特開昭55-133424号公報に開示された方法を使用し得、既にこの目的で市販されている除電性高分子であるPEBAX 4011MA 00(アトケム社の製品)を使用し得る。

【0025】このポリエテルエステルの単位は本発明の樹脂組成物のうち5~40重量%の含量を維持しなければならない。これは、ポリエテルエステルアミド重合体(A)の含量が全体樹脂組成物に対して5重量%以下の場合は樹脂組成物の除電効果が低下し、40重量%以上である場合は樹脂組成物の機械的物性が低下するためである。

【0026】(B) グラフト重合体

グラフト重合体(B)は衝撃強度のような機械的物性を向上させるために添加される化合物で、ゴム質重合体(b1)10~60重量%と芳香族ビニール系单量体及びシアン化ビニール系单量体混合物(b2)90~40重量%を共重合して、单量体混合物20~95重量%がグラフト重合された重合体である。ここで、90~40*50

*重量%で使用される芳香族ビニール系单量体及びシアン化ビニール系单量体(b2)は芳香族ビニール系单量体40~90重量%とシアン化ビニール系单量体60~10重量%とから構成される。

【0027】ここで使用されるゴム質重合体(b1)としてはポリブタジエンラテックス等のジエン系ゴム；ポリソブレンラテックス、ポリクロロブレンラテックス、ポリブチルアクリレートラテックス等のアクリル系ゴム；及びエチレン-プロピレン-ブタジエン单量体の3元共重合体のゴム質重合体がある。望ましくはポリブタジエンラテックスが使用される。

【0028】ビニール系单量体(b2)のうち、芳香族ビニール系单量体としてはスチレン、t-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、ビニルトルエン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、ジブロモスチレン、エチルスチレン、ビニールナフタレン、及びジビニールベンゼンがあり、望ましくはスチレン又はα-メチルスチレンが使用され、シアン化ビニール系单量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びエタクリロニトリルがあり、望ましくはアクリロニトリルが使用される。

【0029】ゴム質重合体(b1)と芳香族ビニール系单量体及びビニール系单量体(b2)よりグラフト重合体(B)を製造する方法も特別に制限されなく、ゴム質重合体(b1)の存在下でビニール系单量体(b2)の混合物と重合開始剤を投入して乳化グラフト重合する方法を通常使用し得る。

【0030】グラフト重合体(B)は本発明の樹脂組成物中で通常全体樹脂組成物に対して20~90重量%の含量を維持する。

【0031】(C) 共重合体

本発明で使用される共重合体(C)は通常芳香族ビニール系单量体40~90重量%とシアン化ビニール系单量体10~60重量%とからなる单量体混合物を共重合するか、又はこの单量体混合物と重合可能な他のビニール系单量体を前記单量体混合物に対して0~40重量%混合した混合物を共重合して製造する。共重合体(C)の製造において、芳香族ビニール系单量体としてスチレンを使用し、シアン化ビニール系单量体としてアクリロニトリルを使用した共重合体を通常SAN(Styrene-Acrylonitrile)という。

【0032】本発明では、芳香族ビニール系单量体としてスチレンを使用し、シアン化ビニール系单量体としてアクリロニトリルを使用する。この单量体混合物と重合可能な他のビニール系单量体としてはメチル-、エチル-、プロピル-、及びn-ブチル-(メタ)アクリル酸エステル单量体；マレイミド、N-メチルマレイミド、

N-エチルマレイミド、及びN-フェニルマレイミドのようなマレイミド；及びアクリルイミドがある。

【0033】芳香族ビニール系单量体、シアン化ビニール系单量体、及び／又はこれらと重合可能な他の单量体より共重合体（C）を製造する重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、又は塊状重合が適宜に使用される。

【0034】共重合体（C）は本発明の樹脂組成物中で通常全体樹脂組成物に対して1～70重量%の含量を維持する。

【0035】全体樹脂組成物に対して20～90重量%で使用されるグラフト重合体（B）と1～70重量%で使用される共重合体（C）は本発明の樹脂組成物で製造した電子製品の製造原価を節減させ、各々の用度に適合した樹脂組成物を製造し得るようにその成分の含量を調節し得、これはこの分野で通常の知識を有する者により容易に応用される。

【0036】(D) 変性スチレン樹脂

本発明で使用される変性スチレン樹脂（D）は前記グラフト重合体（B）80～100重量%と前記共重合体（C）20～0重量%の混合物に開始剤として有機過酸化物とカルボキシル基を有する反応性单量体を前記混合物に対して1～15重量%で混合し圧出機（押出機）を通じて溶融混練してペレット形態に製造される。

【0037】変性スチレン樹脂（D）を製造するとき、共重合体（C）を使用せずに、グラフト重合体（B）のみよりなる場合と共重合体（C）が使用される場合がある。共重合体（C）が含有されると変性スチレン樹脂（D）の製造加工が容易になる。従って、変性スチレン樹脂（D）を製造するとき共重合体（C）をグラフト重合体（B）に対して20重量%まで適宜に使用し得、共重合体（C）の含量が20重量%以上であるときは最終組成物での変性スチレン樹脂（D）の機能が低下して望む水準の物性を得ることができない。

【0038】変性スチレン樹脂（D）を製造するとき付加される有機過酸化物としては、ジーアソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジーテーブチルペルオキシド、p-メタニヒドロペルオキシド、t-ブチルキユミルペルオキシド、ジキュミルペルオキシド、2, 5-ジメチル2, 5-ジ(ブチルペルオキシ)ヘキ酸、ジーテーブチルジペルオキシフタレート、コハクン酸ペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルキシソプロピルカルボネート、メチルエチルケトンペルオキシド、及びシクロヘキサンペルオキシドがある。反応性及び加工性を顧慮するとき、ジキュミルペルオキシドを使用することが望ましい。

【0039】カルボキシル基を有する反応性单量体はカルボキシル基又は無水カルボキシル基を有する反応性单量体を包含する。反応性单量体としてはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、及びメタクリル

酸エステルがある。望ましくは無水マレイン酸が使用される。

【0040】変性スチレン（D）の製造時、有機過酸化物は変性スチレン樹脂（D）の製造に使用されるグラフト重合体（B）と共に重合体（C）の全重量に対して5重量%以下で使用すべきである。これは5重量%以上で使用するとき、樹脂組成物の熱安定性及び機械的物性が低下し、さらに黄変現象が発生するためである。又、カルボキシル基を有する反応性单量体は変性スチレン樹脂

10 (D) の製造に使用されるグラフト重合体（B）と共に重合体（C）の全重量に対して1～10重量%で使用すべきである。これは1重量%以下となる場合は衝撃強度が低下し、10重量%以上である場合は黄変現象が発生するためである。

【0041】本発明のスチレン系組成物に対して変性スチレン樹脂（D）は2～40重量%で含有され、この変性スチレン樹脂（D）の量を限定する理由はこの範囲で十分な衝撃強度を有するためである。

【0042】以上の各々の原料、つまりグラフト重合体（B）と共に重合体（C）の混合物に開始剤として有機過酸化物及びカルボキシル基を有する反応性单量体を混合した後、その混合物をミキサー機を使用して混合し、溶融圧出機を使用してペレット形態に変性スチレン樹脂

(D) を製造する。

【0043】変性スチレン樹脂（D）を提供するにあって、重合工程を行わなくてもスチレン樹脂が変性されたという事実は従来のグラフト重合体（B）と共に重合体（C）の混合物に対した図1のFTIRチャートと本発明での変性スチレン樹脂（D）に対した図2のFTIRチャートとを比較することにより分かれる。図2に示すように、変性スチレン樹脂（D）は約1800cm⁻¹の波長付近で変性されたことが分かるピーク（peak）が形成される。

【0044】本発明のスチレン樹脂組成物はポリエチルエステルアミド重合体（A）5～40重量%、グラフト重合体（B）20～90重量%、共重合体（C）1～70重量%、及び変性スチレン樹脂（D）2～40重量%により構成されるもので、ポリエチルエステルアミド重合体（A）、グラフト重合体（B）、共重合体（C）、及び変性スチレン樹脂（D）が100重量%を成すように各成分をミキサー機で混合した後、圧出機を通じて帯電防止性を有するスチレン系熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0045】本発明の樹脂組成物は光又は磁気記録媒体用電子製品のハウジングに成形して使用し得る。又、必要に応じて、本発明の樹脂組成物と相溶性があるポリブチルテレフタレート（PBT）、ポリエチルテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）等を混合することにより成形用材料として使用し得、ハロゲン系又は燃焼難燃剤を付与して難燃性を付与することもでき

11

る。又、酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、顔料等を適宜に混合して使用することもできる。

【0046】本発明の樹脂組成物を構成する変性スチレン樹脂(D)の含量に応ずる本発明の樹脂組成物の衝撃強度を示すグラフが図3に図示されている。

【0047】図3は変性スチレン樹脂(D)の含量を0から50重量%まで変化させたときの衝撃強度を示すグラフで、ここでは変性スチレン樹脂(D)の含量が変化しても全体の樹脂組成物内のブタジエンラテックスの含量は一定に維持した組成物で試験したものである。図3に示す衝撃強度の結果に応じて、本発明での変性スチレン樹脂は全体樹脂組成物に対して2~40重量%を使用した。

【0048】下記の実施例により確認されるように、本発明の樹脂組成物は重合工程を省略し、混合及び圧出工程のみで変性スチレン樹脂(D)を製造することにより生産原価を節減し、永久的な帶電防止性と良好な耐衝撃性を有する。

【0049】下記の実施例は本発明の一つの具体例に過ぎないもので、本発明よりの単純な変形又は変更は全て本発明の領域に当たり、本発明の保護範囲は添付された特許請求範囲により具体的に限定される。

【0050】実施例

本発明の実施例は実施例1~11と比較実施例1~8とに区分して実施した。実施例1~11は本発明の樹脂組成物の成分であるポリエテルエステルアミド重合体(A)、グラフト重合体(B)、共重合体(C)、及び変性スチレン樹脂(D)の種類及び含量を変化しながら実施したものであり、比較実施例1~8はこれらの成分中のどの一つ以上の成分を除去するか又は変性スチレン樹脂(D)の含量を変化しながら実施した実施例である。

【0051】先ず、実施例1~11及び比較実施例1~8を実施するために使用された各成分に対した説明は次のようである。

【0052】(A) ポリエテルエステルアミド重合体
アトケム社により製造されたPE BAX 4011 M A00をそのまま使用した。

【0053】(B) グラフト重合体

本発明の実施例で使用するグラフト重合体(B)をB-1、B-2、及びB-3の3種に製造した。

【0054】B-1: 反応機に、ポリブタジエンラテックス固形分450g、スチレン390g、及びアクリロニトリル160gにより構成された組成物1000gにt-ドデシルメルカプタン2g、過硫酸カリウム5g、及びオレイン酸ナトリウム5gを入れて乳化重合してグラフト重合体(B-1)を製造した。

【0055】B-2: ポリブタジエン固形分150g、 α -メチルスチレン510g、スチレン90g、及びアクリロニトリル250gの組成を除きB-1と同じ方法

12

でグラフト重合体(B-2)を製造した。

【0056】B-3: ポリブタジエンラテックス固形分250g、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス固形分200g、スチレン390g、及びアクリロニトリル160gの組成を除きB-1と同じ方法でグラフト重合体(B-3)を製造した。

【0057】(C) 共重合体

本発明の実施例で使用する共重合体(C)をC-1及びC-2の2種に製造した。

10 【0058】C-1: 反応機に、スチレン730g及びアクリロニトリル270gにより構成された組成物にt-ドデシルメルカプタン5gを入れて懸濁重合して共重合体(C-1)を製造した。

【0059】C-2: 反応機に、 α -メチルスチレン710g及びアクリロニトリル290gにより構成された組成物にt-ドデシルメルカプタン5gを入れて乳化重合して共重合体(C-2)を製造した。

【0060】(D) 変性スチレン樹脂

本発明の実施例で使用する変性スチレン樹脂(D)をD-1及びD-2の2種に製造した。

【0061】D-1: 前記製造したグラフト重合体(B-1)80gと共重合体(C-1)20gにより構成された組成物にマレイキアンハイドライド3gとジキュミルペレオキシド0.3gを混合した後、L/D=3.0及び $\phi=30\text{ mm}$ の单軸圧出機を使用してペレット形態に変性スチレン樹脂(D-1)を製造した。この際のシリンドラーの温度は160~180°Cの範囲で維持し、スクリュー回転数は100 rpmで設定した。

【0062】D-2: 前記製造したグラフト重合体40gと共重合体60gにより構成された組成物を除きD-1の方法と同じ方法で変性スチレン樹脂を製造した。

【0063】実施例1~11

実施例1~11は下記の表1に記載したように、前記製造した組成物をそれぞれ混合し、L/D=2.9及び $\phi=40\text{ mm}$ の二軸圧出機(二軸押出機)を使用してペレットに製造した。実施例10でのシリンドラーの圧出温度を200~250°Cで維持し、残りの実施例では圧出温度を190~220°Cで維持した。製造されたペレットを射出成形して衝撃試片及び3t×100×100の試片を製造した。

【0064】本発明の実施例及び比較実施例で測定した物性測定方法は次のようにある。

【0065】アイソット衝撃強度

ASTM D648(1/8ノッチ23°C)に基づいて測定した。

【0066】表面抵抗率

ASTM D257に基づいて、ペレットを射出した後、すぐ表面抵抗を測定し、そして23°Cの温度と50%の相対湿度下で200日経過した後、20%のエタノールを布切れに付けて5回洗浄し、再び23°Cの温度と

13

50%の相対湿度で48時間保管してから測定した。

【0067】半減期

射出試片を23°Cの温度と50%の相対湿度で400時間保管した後、STATICHONESMETER（日本シンドエレト

リック（SHISHIDO ELECTRIC）社の製品、TypeS-5109

）を使用して、印加電圧8000V、印加電圧と試片との距離10mm、印加時間60秒、及び検出電極と試片*

14

* 料間の距離5mmの条件下で測定した。

【0068】表面外観判定

3t×100×100試片を射出した後、表面を肉眼で判定した。

【0069】（凡例：☆非常に優秀、○優秀、×悪い）

【0070】

【表1】

実施例 項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体A (g)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
グラフト重合体B (g)	B-1 35.2	B-1 33.6	B-1 32	B-1 30.4	B-1 28	B-1 24	B-1 20	B-1 18	B-1 8	B-2 28.6	B-3 32
共重合体C (g)	C-1 58.8	C-1 53.4	C-1 58	C-1 47.6	C-1 57	C-1 58	C-1 55	C-1 54	C-1 52	C-2 61.4	C-1 58
柔性ステレンD (g)	D-1 6	D-1 8	D-1 10	D-1 12	D-1 15	D-1 20	D-1 25	D-1 30	D-1 40	D-2 10	D-1 10
衝撃強度(Kgca/cm)	26	30	31	30	27	24	20	18	13	13	13
表面抵抗率1 (Ω) *	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	3E10	3E10
表面抵抗率2 (Ω) **	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	4E10	3E10
半減期(秒)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1.5	1.5
表面状態	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆

【0071】注) * : 射出直後の表面抵抗率

** : 射出後200日経過した後の表面抵抗率

比較実施例

比較実施例1～8は下記の表2に記載したように、前記※

※ 製造した組成物をそれぞれ混合し、実施例1～11で実施した方法と同じ方法で実施した。

【0072】

【表2】

15

16

項目	比較実施例 1	2	3	4	5	6	7	8
重合体A (g)	12	1	50	12	12	100	0	0
グラフト重合体B (g)	B-1 40	B-1 32	B-1 52	- 0	- 0	- 0	B-1 100	- 0
ビニール形重合体C (g)	C-1 80	C-1 58	C-1 58	C-1 50	- 0	- 0	- 0	C-1 100
変性ステレンD (g)	- 0	D-1 10	D-1 10	D-1 50	D-2 100	- 0	- 0	- 0
衝撃強度 (Kg/cm/cm)	8	28	30	8	40	NB#	NB#	2
表面抵抗率1 (Ω) *	1E10	1E15	8E10	1E10	2E10	4E10	1E15	1E15
表面抵抗率2 (Ω) **	2E10	1E15	7E10	2E10	4E10	3E10	1E15	1E15
半減期 (秒)	1 以上	300 以上	0.5	1	1.2	0.2	300 以上	300 以上
表面状態	☆	☆	×	☆	×	×	×	☆

【0073】注) * : 射出直後の表面抵抗率

** : 射出後200日経過した後の表面抵抗率

NB# : No Break

前記表1及び表2の測定結果により衝撃強度は変性ステレン樹脂(D)の含量に緊密な関連があることが分かれる。図3は実施例1~9、及び比較実施例4の衝撃強度を変性ステレン樹脂(D)の含量変化に応じて測定したグラフである。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は変性ビニール系樹脂の重合工程による問題点を完全に解決し、重合工程を経なくても機械的物性だけでなく帯電防止性が* 40

* 優れた樹脂組成物の新規成分及びその製造方法を提供し
30 得る。

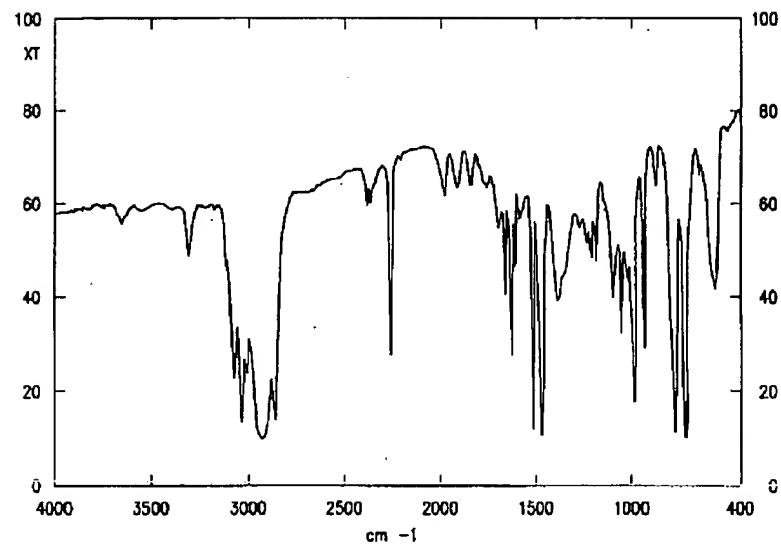
【図面の簡単な説明】

【図1】ゴム質重合体と芳香族ビニール系単量体とのグラフト重合体にビニール系共重合体を混合した混合物のFTIR分析グラフである。

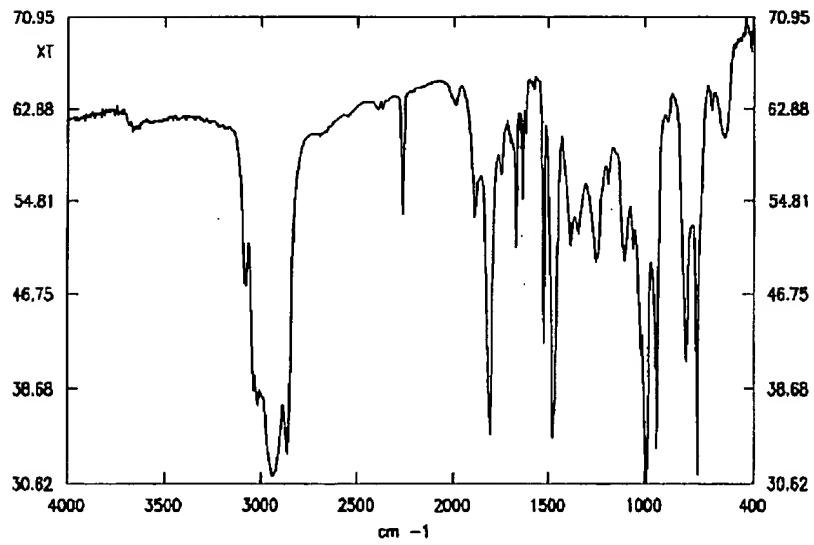
【図2】本発明の熱可塑性ステレン系樹脂組成物を製造するための一つの成分としての変性ステレン樹脂重合体のFTIR分析グラフである。

【図3】本発明による熱可塑性ステレン系樹脂組成物の衝撃強度を変性ステレン樹脂の含量の変化に応じて表すグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

